

DERWENT-ACC-NO: 1979-79630B
DERWENT-WEEK: 197944
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Polymer compsn. for laminate prodn. - comprising a
propylene!-1-butylene! random copolymer and low density polyethylene

PATENT-ASSIGNEE: MITSUI PETROCHEM IND CO LTD [MITC]

PRIORITY-DATA:
1978JP-0028200 (March 14, 1978)

PATENT-FAMILY: PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	
MAIN-IPC				
JP 54120656 A	September 19, 1979	N/A	000	N/A
JP 82024376 B	May 24, 1982	N/A	000	N/A

INT-CL (IPC): B32B027/32; C08L023/14
ABSTRACTED-PUB-NO: JP54120656A

BASIC-ABSTRACT:
Compsn. comprises 50-97 wt.% propylene 1-butene random copolymer with melt index 0.1-40, propylene content 55-85 mol.%, heat for fusion of crystal based on thermal analysis by differential scanning calorimeter 10-80 joule/g, boiling methyl acetate soluble amt. ≤ 5.0 wt.% and 50-3 wt.% of low density polyethylene with melt index 1-30 and density ≤ 0.94 g/cm³.

A composite film may be obtd. by laminating the compsn. with thickness 2-200 μ at least on one side of a base material film. A biaxially stretched composite film may be obtd. by laminating the compsn. at least on one side of crystalline polypropylene film.

As the compsn. has improved laminate moulding properties together with excellent properties such as non-tackiness and non-blocking in spite of excellent low temp. heat sealing property, it shows small 'neck-in' and can mould a laminate film stably.

DERWENT-CLASS: A17 A94 P73

CPI-CODES: A04-G04; A04-G09; A07-A02D; A12-S06D;

⑬日本国特許庁(JP)

⑭特許出願公開

⑫公開特許公報 (A)

昭54-120656

⑪Int. Cl.²
C 08 L 23/14
B 32 B 27/32 //
(C 08 L 23/14
C 08 L 23/06)

識別記号 ⑫日本分類
25(1) C 111.8
25(9) A 11

⑬公開 昭和54年(1979)9月19日
⑭出願 7144-4 J
7166-4 F
7144-4 J
⑮特許請求の範囲 1
⑯審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ラミネート用重合体組成物

山口県玖珂郡和木町和木213番地

⑮特 願 昭53-28200
⑯出 願 昭53(1978)3月14日
⑰発 明 者 今田晴三
大竹市御園一丁目2番5号
同 山添修志

⑱出 願 人 三井石油化学工業株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
⑲代 理 人 弁理士 山口和

明 細 書

1. 発明の名称

ラミネート用重合体組成物

2. 特許請求の範囲

(1) メルトインデックス0.1ないし40、プロピレン含有量55ないし85モル%、示差走査型熱量計による熱分析に基づく結晶融解熱量が10ないし80 Joul/g、沸騰酢酸メチル可溶分が2.0重量%以下でかつ沸騰n-ヘプタン不溶分が5.0重量%以下のプロピレン・1-ブテンランダム共重合体50ないし97重量%およびメルトインデックス1ないし30、密度0.94 g/cm³以下の低密度ポリエチレン50ないし3重量%からなるラミネート用重合体組成物。

(2) プロピレン・1-ブテンランダム共重合体のメルトインデックスが、1ないし30の範囲にあることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(3) プロピレン・1-ブテンランダム共重合体

のプロピレン含有率が、65ないし83モル%の範囲にあることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(4) プロピレン・1-ブテンランダム共重合体の結晶融解熱量が、20ないし70 Joul/gの範囲にあることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(5) 低密度ポリエチレンのメルトインデックスが、3ないし20であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(6) 低密度ポリエチレンの密度が、0.915ないし0.93 g/cm³であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(7) プロピレン・1-ブテンランダム共重合体65ないし95重量%および低密度ポリエチレン35ないし5重量%からなる特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(8) 基材フィルムの少なくとも片面上に、ラミネート用組成物を、2ないし200μの厚さに積層してなることを特徴とする特許請求の範囲

図第1項記載の複合フィルム。

- (9) 結晶性ポリプロピレンフィルムの少なくとも片面上に、ラミネート用組成物を積層してなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の二軸延伸複合フィルム。

3. 発明の詳細な説明

本発明は複合フィルムのラミネート層に適したラミネート用重合体組成物に関する。

プロピレン含有量55乃至85モル%、融解熱量10乃至80Joule/gのプロピレン-1-ブテンランダム共重合体は軟質プラスチック、例えば低密度ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、軟質塩ビ樹脂等のうちでも耐熱性、耐スクラッチ性、耐摩耗性、およびポリプロピレンフィルムへの接着性等の性質が優れており、かつ柔軟性、弾性回復性、透明性、低温ヒートシール性、耐衝撃性等が良好であるところから、加硫ゴムの代替、一般包装用フィ

ルム、収縮包装用フィルム、柔軟容器等の用途へ

の使用が考えられている。

例えば、ポリプロピレンフィルムにおいてポリプロピレンフィルム単層ではヒートシール可能な温度が高く、かつ適性温度範囲が狭いのでヒートシール部が溶着不良や溶断する等の問題があるため、従来から多くの樹脂を積層してヒートシール性を改良することが行われており、このヒートシール性の改良に用いられる樹脂としては、

- (i) 基材よりかなり低温でヒートシールできること、
- (ii) ヒートシール強度が大きいこと、
- はむろんのこと、その他に
- (iii) 基材との接着性が良好であること、
- (iv) 基材と同等ないしはそれ以上の透明性を有すること、
- (v) 貯蔵時にブロッキングを生じないこと、
- (vi) 製袋、充填包装治具に粘着しないこと、
- (vii) 耐スクラッチ性が良好であること、
- (viii) ヒートシール強度の経時変化が少ないこと等

の性能が要求されている。

本発明者らは前記のプロピレン-1-ブテンランダム共重合体が低温ヒートシール性が優れているにもかかわらず、粘着性、ブロッキング性がないため複合フィルムのラミネート層として最適であることを見出し、すでに出願した。

しかしながら、各種の基材フィルムに前記のプロピレン-1-ブテンランダム共重合体をラミネートする場合、ラミネート速度を上げると息つきを生じる、ネックインが大きい等の成形上の難点があり、実施上の障害となっていた。本発明は、プロピレン-1-ブテンランダム共重合体の優れた性能を損なうことなく、ラミネート時の難点を解消することを目的として、検討した結果到達したものであり、複合フィルムのラミネート層に好適であり、新規なるラミネート用重合体組成物を提供せんとするものである。

すなわち本発明は、メルトインデックス0.1ないし40、プロピレン含有量55ないし85モル%、示差走査型熱量計による熱分析に基づく結晶融解

熱量が10ないし80Joule/g、沸騰酢酸メチル可溶分が2.0重量%以下で、かつ沸騰n-ヘプタン不溶分が5.0重量%以下のプロピレン-1-ブテンランダム共重合体50ないし97重量%およびメルトインデックス1ないし30、密度0.94g/cm³以下の低密度ポリエチレン50ないし3重量%からなるラミネート用重合体組成物である。

本発明のラミネート用重合体組成物の主成分として用いることのできるプロピレン-1-ブテンランダム共重合体は、次の特性を有しているものである。

- (i) メルトインデックス(ASTM-D-1238-65 T、230℃)が0.1ないし40、好ましくは1ないし30、
- (ii) プロピレン含有量55ないし85モル%、好ましくは65ないし83モル%、
- (iii) 結晶融解熱量が10ないし80Joule/g、好ましくは20ないし70Joule/g。

本発明で用いるプロピレン-1-ブテンランダム共重合体の融点は、通常80ないし130℃の範囲

にあり、共重合体中のプロピレン含有量がモル % の融点 $T_m(^{\circ}\text{C})$ は、通常 $1.4\gamma-16 \leq T_m \leq 1.4\gamma+24$ の範囲、多くの場合 $1.4\gamma-11 \leq T_m \leq 1.4\gamma+19$ の範囲にある。従つて、プロピレン含有量 55モル%未満のプロピレン-1-ブテンランダム共重合体は融点が低く、耐熱性の劣つたものとなるためこの点で本発明の目的に適合しなくなる。一方、プロピレン含有量 85モル%を超えた共重合体は、硬い感触で柔軟性が乏しく、本発明の目的とする軟質樹脂としては、適当でなくなる。側鎖の結晶融解熱量は、重合体の結晶比度と相関する値であるが、本発明で使用するプロピレン-1-ブテンランダム共重合体は、前記範囲の融解熱量を有するものである。一般に、バナジウム系触媒で製造されたものは結晶融解熱がほとんど認められないが、このような重合体を用いると、耐熱性、耐摩耗性、耐スクラッチ性の劣つた組成物しか得られない。一方、融解熱量が 80Joule/g を超えた共重合体は、プロピレンと1-ブテンとがブロック的に結合したものであり、樹脂がゴムの性質

に欠けるため、得られる組成物が柔軟性、弾性回復性あるいは低温ヒートシール性等の点で劣つたものとなる。

なお、本発明における重合体の結晶融解熱量の測定は、示差走査型熱量計により共重合体の完全熔融状態の比熱曲線(好ましくは 160°C 以上 240°C 以下で示される比熱曲線)を低温側に直接外挿して得られる直線をベースラインとして計算される値である。また融点および融解熱量の測定は試料を 200°C で5分間放置後、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度で -40°C まで冷却し、 -40°C で5分間放置する。その後 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で -40°C から 200°C まで測定を行う。

前記のような諸性質を有するプロピレン-1-ブテンランダム共重合体は、例えば(a)少なくともマグネシウム、チタンおよびハロゲンを含有する複合体、(b)周期律表第1族ないし第3族金属の有機金属化合物および(c)電子供与体とから形成される触媒を用いて、プロピレンと1-ブテンとをランダム共重合させることによつて得られる。上記

電子供与体(c)の一部又は全部は、複合体(a)の一部又は全部に固定されていてもよく、又、使用に先立つて有機金属化合物(b)と予備接触されていてもよい。とくに好ましいのは、電子供与体(c)の一部が複合体(a)に固定されており、残部をそのまま重合系に加えるかあるいは有機金属化合物(b)と予備接触させて使用する態様である。このような触媒系を用いると酢酸メチル可溶分のより少ない共重合体を得られる。この場合、複合体(a)に固定された電子供与体と、重合系にそのまま加えて使用するかまたは(b)と予備接触させて使用する電子供与体とは同一のものであつても異なるものであつてもよい。

本発明の組成物で第2成分として使用される低密度ポリエチレンは密度 0.94 以下のエチレンを主成分とする重合体であつて、高圧法、中低圧などで製造される種々の低密度ポリエチレンがある。中でも高圧法で製造される密度 0.915 ないし $0.930\text{g}/\text{cm}^3$ の低密度ポリエチレンが好適である。メルトインデックスは 1 ないし 30 、とくに好ましいのは 3 ないし 20 である。

本発明におけるプロピレン-1-ブテンランダム共重合体と低密度ポリエチレンの配合比は、プロピレン-1-ブテンランダム共重合体 50 ないし 97 重量%、好ましくは 65 ないし 95 重量%に対し、低密度ポリエチレン 50 ないし 3 重量%、好ましくは 35 ないし 5 重量%とからなる。

低密度ポリエチレンが 50 重量%を超えると、プロピレン-1-ブテンランダム共重合体の優れた性能である耐熱性、耐摩耗性、耐スクラッチ性が劣る。また低密度ポリエチレンが 3 重量%未満では、ラミネート時の加工性の改善効果がみられない。

本発明の組成物には、その他の樹脂、例えばエチレン-プロピレン共重合体、エチレン-1-ブテン共重合体、エチレン-1-ペンテン共重合体、エチレン-1-ヘキセン共重合体、エチレン-4-メチル-1-ペンテン共重合体等のエチレン- α -オレフィン共重合体、エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合体、エチレン-プロピレン-ジシクロペンタジエン共重合体、エ

チレン-プロピレン-1,4-ヘキサジエン共重合体等のエチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、ポリブテン、さらにこれらの酸変性物例えば無水マレイン酸グラフト変性物等を必要に応じて配合することも行われる。これら併用されるエチレン共重合体は配合後の組成物の3ないし30重量%とくに5ないし15重量%が好ましい。また他の添加剤、例えば耐熱安定剤、紫外線吸収剤、抗ブロッキング剤、核剤、スリツプ剤、帯電防止剤、防曇剤、顔料、染料等を本発明の目的を損わない範囲で配合されていてもよい。これらの例として2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、4,4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)、スチレン化クレゾール、トコフェロール類などの6-ヒドロキシクロマン誘導体、N,N'-ジ-sec-ブチル-p-

フェニレンジアミン、6-エトキシ-2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン、フェノチアジン、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、ジラウリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネートなどのチオジアルカン酸エステル、トリオクタデシルホスファイト、トリフェニルホスファイトなどのホスファイト類、アスコルビン酸、脂肪酸モノグリセライド、ステアリン酸カルシウム、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、ワックスなどがある。

本発明の組成物を調製する方法としては、公知の任意の方法が採用でき、例えば各成分を配合しV型ブレンダー、タンブラーミキサー、ヘンシエルミキサー等で混合後、押出機、ニーダー、ミキシングロール、バンバリーミキサー等で混練することによつて得ることができる。

本発明の組成物は複合フィルムのリミネート層として適しており、各種のフィルムに積層して用いられる。すなわちポリプロピレン、セロヘン、

ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ナイロン6、ナイロン610等のポリアミドなどの未延伸フィルム、1軸延伸または2軸延伸フィルムが基材フィルムとして用いられる。

これらの基材フィルムに本発明の組成物を積層するには共押出しする方法あるいは予め基材フィルムを成形した後、本発明の組成物を押出して、積層する方法がある。また両者をフィルムに成形後積層してもよく、基材フィルムにコロナ処理などのアンカー処理を施してもよい。

基材フィルムに積層されるラミネート層は2ないし200 μ 、とくに好ましくは3ないし40 μ の範囲である。

本発明における好ましい実施態様は、結晶性ポリプロピレンフィルムの片面もしくは両面に、本発明の組成物を積層したポリプロピレン複合フィルムであり、結晶性ポリプロピレン層は厚さが5ないし200 μ 、好ましくは10ないし60 μ の範囲である。結晶性ポリプロピレンは1軸もしくは2軸延伸されていることが好ましい。

2軸延伸複合フィルムを製造するには次の方法が可能である。

- (1) 基材樹脂と本発明の組成物を共押出しにより、フィルム状に積層した後、縦軸延伸および横軸延伸を別々あるいは同時に施す方法。
- (2) 基材樹脂を押出し成形後、縦軸あるいは横軸のいずれかの方向に1軸延伸した後、本発明の組成物を溶融状態で押出すか、あるいは固化したフィルム状態で積層し、直角方向の延伸を施す方法。
- (3) 基材樹脂を溶融状態で押出し、縦軸延伸および横軸延伸を別々あるいは同時に施した後、この2軸延伸フィルム上に、本発明の組成物を溶融状態で押出すか、あるいは固化したフィルム状態で積層する方法。

上記3方法のうちでは、成形しやすさ、フィルムの品質の安定性の面から(2)の方法を採用するのが好ましい。(1)(2)の方法において直角方向への延伸は組成物の融点以上基材フィルムの融点以下で行うか、延伸後上記温度で熱処理して、本発明の

組成物からなる層を無延伸状態にしておく方が、フィルムは透明性、ヒートシール性が向上するため好ましい。

本発明の組成物を結晶性ポリプロピレンからなる基材フィルムに積層する場合は、プロピレン層は横方向に3ないし7倍、好ましくは4ないし6倍、縦方向には3ないし12倍、好ましくは6ないし10倍に延伸されていることが好ましく、本発明の組成物からなる層は2ないし100 μ 、好ましくは3ないし40 μ の範囲である。

本発明の組成物は、低温ヒートシール性が優れているにもかかわらず、粘着性、プロツキング性がないという優れた性能を保持しながら、ラミネート成形性が改善されているため、ネックインが小さく、積層フィルムを安定して成形することができる。

以下実施例を示す。ただし評価は次の方法によつた。

- (1) メルトインデックス: ASTM-D-1238-65T
- (2) 密度: ASTM-D-1505-67

(7) 複合フィルムの成形性

- 最高ラミネート速度: 2軸延伸ポリプロピレンフィルム上に、本発明の組成物を厚さ20 μ 、80m/minの速度で押し出し、引取速度のみを上げてゆき、息つきを生じた引取速度を最高ラミネート速度とした。
- ネックイン: 上記条件で引取速度が80m/minの時の両サイドを合わせた値。

実施例 1

〔共重合体の製造〕

攪拌翼を備えたステンレス製の20ℓの重合器中に触媒成分(a)として、200gの無水塩化マグネシウム、46mℓの安息香酸エチルおよび30mℓのメチルポリシロキサンを窒素雰囲気中でボールミル処理し、次いで四塩化チタン中に懸濁し、通過したものをチタン濃度が0.01ミリモル/ℓとなるように、トリエチルアルミニウム(b)を重合器中の濃度が1.0ミリモル/ℓになるように、また電子供与体(c)としてp-トルイル酸メチルを重合器中

(3) ヒートシール接着強度: ポリプロピレン2軸

延伸複合フィルムに本発明の組成物を積層した面同志を重ね合わせ、2kg/cm²の圧力、1秒間、各温度でシールバーの巾5mmでヒートシールした後、放冷した。この試料から15mm巾の試験片を切り取り、クロスヘッドスピード200mm/minでヒートシール部を剥離した際の強度を示した。

- (4) 耐擦傷性: 本発明の組成物を積層したポリプロピレン2軸延伸複合フィルム試験片2枚をメタノール中で10分間超音波洗浄した。これらをそれぞれ真鍮ブロック上に鹿皮を介して固定し、互いにすり合わせた後、光学顕微鏡(倍率225倍)により、落射照明法で観察して目視評価した。

- (5) 表面平滑性: 複合フィルムを介して遠景を透視した時の景色の歪みを目視評価した。

- (6) 接着強度: 2軸延伸ポリプロピレン複合フィルムのポリプロピレン層と本発明の組成物からなるラミネート層の間のT型剥離強度(15mm巾)。

の濃度が0.33ミリモル/ℓになるよう供給し、重合溶媒としてn-ヘプタンを用い、プロピレンと1-ブテンの混合ガス(プロピレン70モル%、1-ブテン30モル%)を毎時4Kℓの速度で供給することにより、70℃で共重合反応を行わしめた。このようにして得られたプロピレン-1-ブテンランダム共重合体の核磁気共鳴スペクトルにより測定したプロピレン含有量は81モル%、融点125℃、融解熱量68Joule/g、メルトインデックス20であつた。

〔複合フィルムの成形〕

上記方法で得たプロピレン・1-ブテンランダム共重合体(以下PBCと略す)のベレット90重量%および低密度ポリエチレン(メルトインデックス7、密度0.917g/cm³、以下LDPEと略す)のベレット10重量%からなる混合物をタンブラーレンダーで10分間混合した後、押出機で樹脂温度280℃に溶解し、予め準備された厚さ20 μ の2軸延伸ポリプロピレンフィルムに厚さ20 μ 、80m/minの速度で押し出しラミネート層を成形し

複合フィルムとした。

この複合フィルムの評価結果を第1表に示す。

比較例 1

実施例1においてPBOのかわりにメルトインデックス30、密度 0.910 g/cm^3 のポリプロピレンを用いた場合について、同様に複合フィルムを成形した。評価結果を第1表に示す。

比較例 2

実施例1においてラミネート層の組成をPBO単味とする以外は、同様に複合フィルムを成形した。評価結果を第1表に示す。

実施例 2～4

実施例1においてラミネート層のLDPEの配合割合またはPBOのメルトインデックスを変えた場合について同様に評価した結果を第1表に示す。

実施例 5、6

実施例1の共重合体の製造において、プロピレンと1-ブテンの混合ガスの混合割合を変えて得られたプロピレン含有量72モル%、融点 110°C のプロピレン・1-ブテンランダム共重合体(PBO)を用いる以外は実施例1と同様に行つた。またPBOのメルトインデックスが7の場合も同様に行つた。評価結果を第1表に示す。

実施例 7、8

実施例1においてラミネート層の組成にエチレン・1-ブテン共重合体(エチレン含有量88モル%、メルトインデックス10、以下EBRと略す)またはエチレン-プロピレン共重合体(エチレン含有量82モル%、メルトインデックス10、以下EPRと略す)をさらに配合する以外は同様に行つた。評価結果を第1表に示す。

第 1 表

		ラミネート層の組成						成形性		ヒートシール強度(g/15mm)								接着強度 (g/15mm)	耐擦傷性	表面平滑性
		PBR			LDPE (重量%)	EBR (重量%)	EPR (重量%)	最高ラミネート温度 (m/min)	メルトイン (mm)	90℃	100℃	110℃	120℃	130℃	140℃	150℃				
		P含有量 (モル%) (g/10min)	MI	配合量 (重量%)																
比較例1	(ポリプロピレン)	90	10	—	—	150	50	—	—	—	—	—	90	550	1260	250	○	△		
# 2	81 20	100	—	—	—	40	150	—	390	920	1360	1410	—	—	—	260	◎	◎		
実施例1	#	90	10	—	—	140	60	—	300	850	1300	1450	—	—	—	240	○	△		
# 2	#	80	20	—	—	150	50	—	330	940	1310	1480	—	—	—	270	○	△		
# 3	#	70	30	—	—	140	50	—	310	910	1340	1390	—	—	—	250	○	×		
# 4	# 7	90	10	—	—	100	40	—	380	1300	1870	1910	—	—	—	280	○	△		
# 5	72 20	90	10	—	—	140	50	300	820	1250	1390	—	—	—	—	300	○	△		
# 6	# 7	90	10	—	—	100	40	330	1310	1790	1950	—	—	—	—	290	○	△		
# 7	81 20	80	10	10	—	120	55	—	290	860	1250	1330	—	—	—	310	○	○		
# 8	#	80	10	—	10	125	60	—	350	850	1300	1340	—	—	—	290	○	○		

出願人 三井石油化学工業株式会社

代理人 弁理士 山口 和